

MINISTERIE VAN LANDBOUW
BESTUUR VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK
PROEFSTATION VOOR ZEEVISSERIJ

Zoutdoseringstechnieken (II)

MINISTERIE van LANDBOUW
Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek
Proefstation voor Zeevisserij

Directeur : P. HOVART

=====

Nr. 3.

ZOUTDOSERINGSTECHNIKEN

II. De pNa methode

W. DESCHACHT

=====

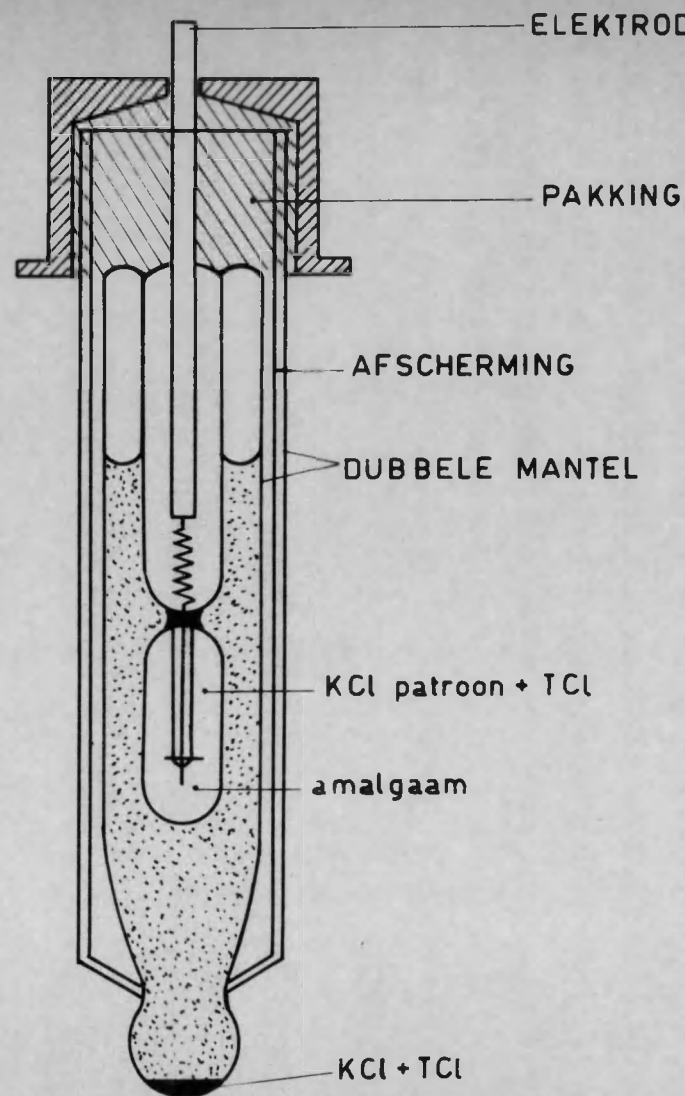
Bij de dosering van natriumchloride in een extrakt of in een vloeistof, wordt normaal een chloridebepaling uitgevoerd ; daartoe kan een klassieke techniek gebruikt worden, zoals de methode van VOLHARD (1), de methode van MOHR (2) of de mercurimetrische titratie (3). Wanneer echter de analysesnelheid of het kontinu volgen van de concentratie aan chlorideionen van groot belang is, dan kan eventueel een potentiometrische techniek (4) toegepast worden, waarbij echter met een verlagen van de nauwkeurigheid rekening dient gehouden te worden. Voor zover de chloorionen in de te onderzoeken oplossing slechts afkomstig zijn van het natriumchloride, leidt het gebruik van één van deze technieken tot gegevens die, in zake de concentratie aan bedoeld zout, met de werkelijkheid overeenstemmen.

Dit is niet meer het geval bij de analyse van complexe vloeistoffen, zoals zeewater en pekels die aangewend worden door de visverwerkende bedrijven bij de bereiding van half-konserven. Volgens PERES en DEVEZE (5) bedraagt de hoeveelheid van de chloorionen, die afkomstig zijn uit het natriumchloride, in zeewater gemiddeld 85,93 % van de totaliteit. GOLDBERG (6) citeert de waarde 85,32 % en CZENSNY (7) geeft voor de samenstelling van zeezout eveneens de waarde 85,32 % aan. Deze verhouding is echter aan schommelingen onderhevig en de plaatselijke relatieve concentratie aan "natriumchloorionen" kan belangrijke verschillen vertonen ten aanzien van deze gemiddelde waarden. Deze schommelingen in de samenstelling van het zeewater oefenen enerzijds een belangrijke invloed uit op de levende organismen en hebben anderzijds voor gevolg, dat het brute zeezout, qua kwantitatieve samenstelling, aan belangrijke variaties onderhevig is. Dergelijk zeezout wordt normaal aangewend in de visverwerkende industrie bij de bereiding van pekels.

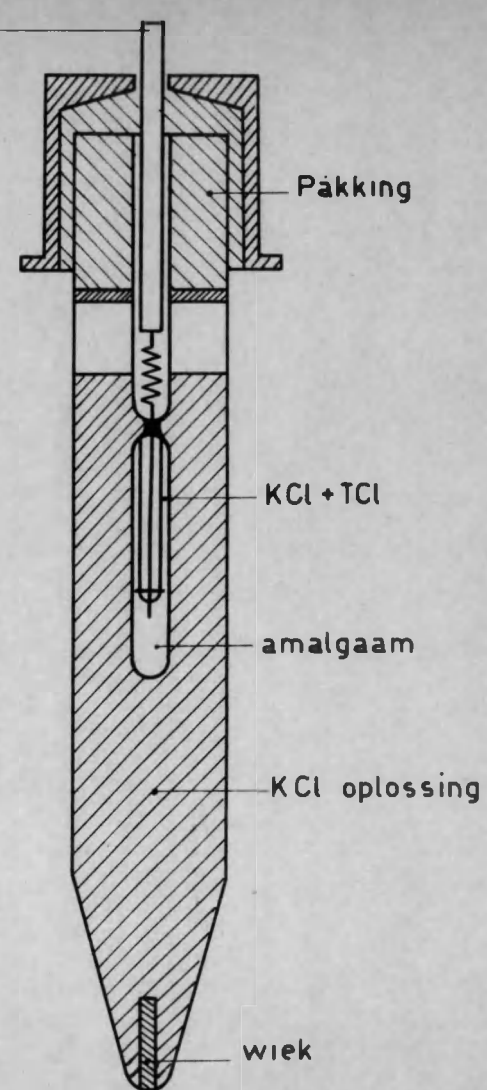
Bij de fabrikatie van half-konserven speelt het zout een belangrijke rol. Kwantitatief is het zout belangrijk met het oog op het verlengen van de houdbaarheid van het produkt en verder omwille van de typische smaken bij de verschillende afgewerkte produkten, waaraan door een geschikt zoutgehalte wordt bijgedragen. Voor een gegeven soort grondstof wordt de hoeveelheid opgenomen zout bepaald door de toegepaste temperatuur-duur-koncentratie combinatie. Wanneer evenwel rekening gehouden wordt met het "zouteffect" van de één- en de tweewaardige kationen op de aminozuren en de eiwitten, dan ligt het voor de hand dat de kwalitatieve samenstelling van de gebruikte pekels een belangrijke invloed heeft op het aspekt en op de smaak van het afgewerkte produkt. Verder is het waarschijnlijk dat door de verhouding tussen één- en tweewaardige kationen, het verloop van sommige processen bepaald wordt en dat bij een te hoge concentratie aan tweewaardige kationen de smaak ongunstig beïnvloed wordt.

In deze pekels en in zeewater is het natriumion kwantitatief veruit de meest belangrijke éénwaardige kation, terwijl de belangrijkste tweewaardige kationen het magnesium en het calcium zijn. Er mag worden aangenomen dat de hoeveelheid natriumionen volledig afkomstig is uit het natriumchloride, daar waar het magnesium en het calcium voorkomen als chloriden en sulfaten. De totale bindingscapaciteit van beide anionen wordt voor 98 % gedekt door de som van de bindingscapaciteit van bovenvermelde drie kationen. Een dosering van het natriumion, van het chloor- en het sulfaation zou dan ook een vrij behoorlijke aanduiding geven voor de verhouding van de één- tot de tweewaardige kationen.

In dit verslag worden de resultaten weergegeven, die bekomen werden met behulp van een potentiometrische techniek voor de dosering van de natriumionen-koncentratie. Sedert enkele tijd werd door de firma's BECKMAN (8) en ELECTRONIC INSTRUMENTS (9) een natriumgevoelige glaselektrode ontwikkeld. Dergelijke elektrode werd aangewend in onderzoekingen uitgevoerd door LEONARD (10), BOWER (11) en TAULI (12). Een kommercieel verkrijgbare elektrode werd aangepast aan een alhier kourant gebruikte pH-meter en met behulp van deze uitrusting werd achtereenvolgens bestudeerd : het verband tussen de aanduiding in mV en de concentratie, de invloed van de indompelduur op het tot stand komen van een stabiele poten-

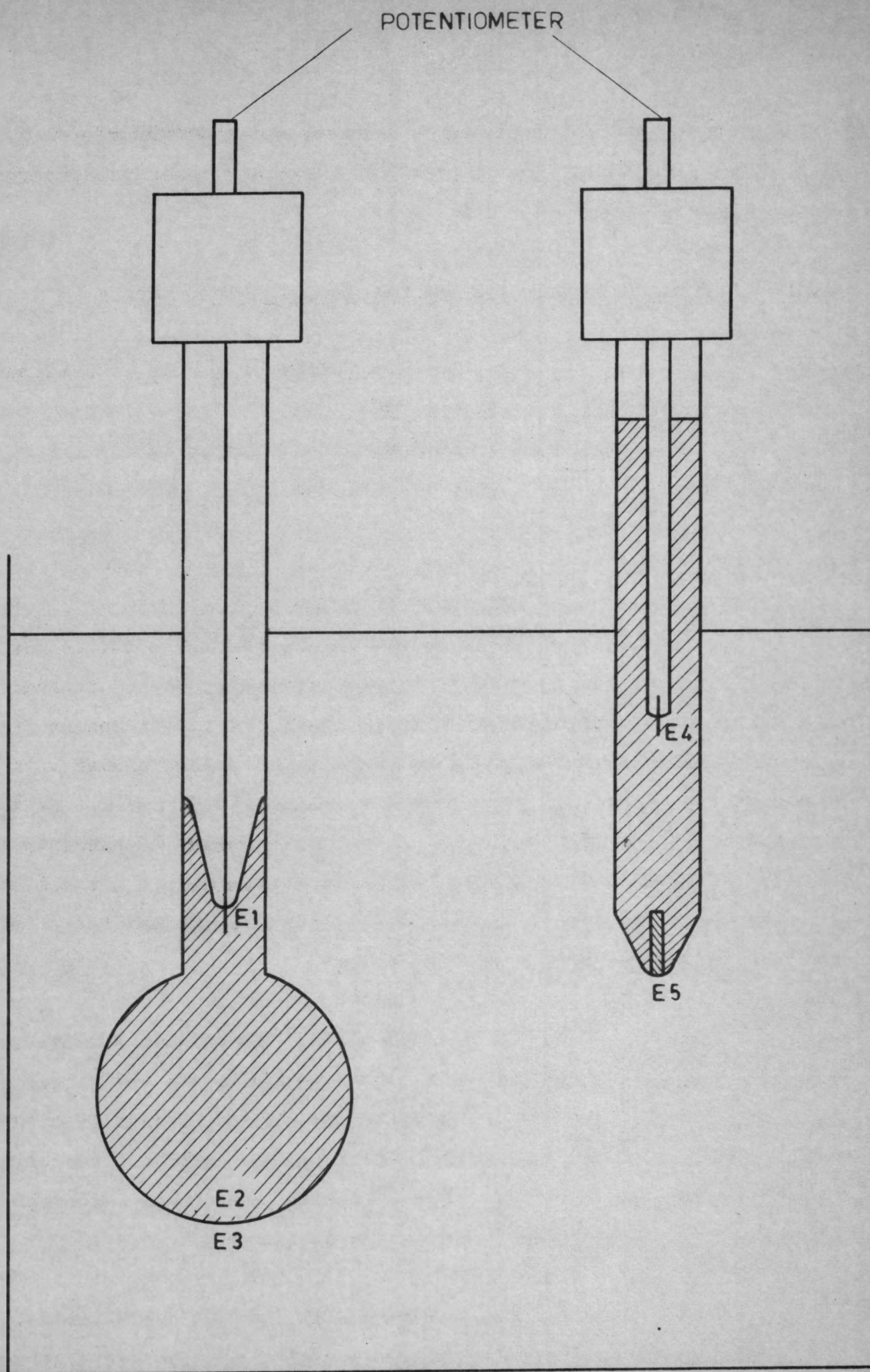


GLASELEKTRODE (JENA)



KALOMELELEKTRODE (JENA)

FIGUUR 1



FIGUUR 2

Gesloten meetketen bij pH en pNa metingen

tiaal en de nauwkeurigheid van de analyse van gekombineerde chloriden oplossingen ; tevens werden de resultaten van een reeks voorproeven op zee-water nader toegelicht.

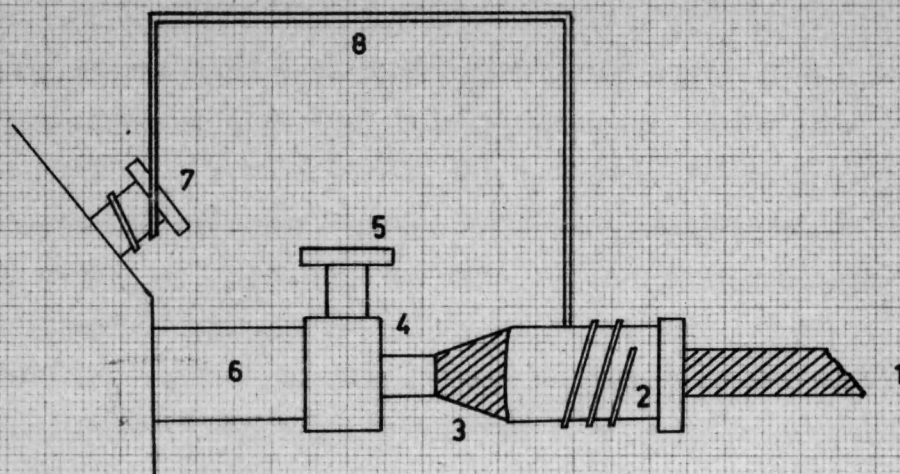
1. De potentiometrie bij gebruik van een glaselektrode.

De algemene principes van de potentiometrie werden reeds toegelicht in een vorige verslag (13). Bij pH-metingen werd vastgesteld dat de platina/waterstof elektrode vervangen kan worden door een glas-membraan elektrode. In figuur 1 wordt een dergelijke glaselektrode schematisch voorgesteld.

Alhoewel de moderne glaselektrodes de vergelijking van Nernst volgen, toch is de interpretatie van het ontstaan van de potentiaal in functie van de waterstofionenactiviteit (en bij benadering in functie van de waterstofionenkonzentratie) heel wat ingewikkelder dan bij de klassieke metaalelektrode. In de gesloten meetketen treden vijf potentiaalsprongen op. Deze zijn schematisch aangeduid in figuur 2. De E_1 potentiaal zal echter gelijk zijn aan de E_4 potentiaal wanneer de concentratie aan het metaalion in beide oplossingen gelijk is en wanneer de metaalelektrode voor de glas- en de referentieelektrode dezelfde is. De gemeten potentiaal wordt dan gelijk aan de som van $E_2 + E_3 + E_5$.

De E_5 potentiaal, de zogenaamde diffusiepotentiaal, kan nagenoeg gelijk aan nul worden door de keuze van een geschikt elektrolyt in de referentieelektrode. Daartoe dient alleen gezorgd te worden voor een zout waarvan de ionen een nagenoeg even grote mobiliteit vertonen. Normaal wordt hiervoor een kaliumchloride oplossing aangewend. Hierdoor kan de eind-potentiaal E gelijk gesteld worden aan de som van $E_2 + E_3$.

Op te merken valt dat van beide potentialen slechts de E_3 potentiaal de meetpotentiaal voorstelt, daar het de spanning is die opgebouwd wordt aan het grensvlak glas/te meten oplossing.



**FIGUUR 3 Adaptatie Na-gevoelige glaselektrode
aan de pH meter Radiometer 22**

- 1 Elektrodegeleider GEA 33
2. Metalen eindstuk elektrodegeleider GEA 33
3. Geïsoleerd tussenstuk
4. Stekker elektrodegeleider
5. Klemschroef elektrodenhouder
6. Elektrodenhouder pH meter 22
7. Klemschroef voor elektrodenhouder
8. Kortsluitingsdraad tussen nr 2 en 7 .

Door de E_2 potentiaal voor een gegeven elektrode bij eerste benadering konstant zal zijn voor alle metingen, zal het gebruik van een ijkingsstechniek steeds toelaten deze E_2 waarde te laten verdwijnen uit de metingen. Waarom nu precies bepaalde glassoorten de merkwwaardige eigenschap bezitten deze E_3 potentiaal op te bouwen in overeenstemming met de wet van Nernst is momenteel nog niet bevredigend beantwoord. Wel is geweten dat de samenstelling van het glas hierin de dominerende factor is. Hoe goed echter de samenstelling ook bestudeerd is, toch vertonen zelfs de meest moderne glaselektrodes nog altijd een zogenaamde zoutfout in het hoge pH-gebied. Deze fout wordt in het bijzonder veroorzaakt door het natriumion. Dit is een van de redenen waarom intensief gezocht werd naar glassamenstellingen, waarbij een analoge betrekking tot stand zou komen ten aanzien van het natriumion.

2. Apparatuur en meettechniek.

2.1. Adoptatie van de E.I.L. glaselektrode.

De metingen werden verricht met behulp van een pH meter Radiometer 22 uitgerust met een Scale Expander. Hierdoor was het mogelijk de afleesnauwkeurigheid op 0,2 mV te brengen. Een verzadigde kalomel elektrode van het type K 401 werd gebruikt als referentie elektrode, terwijl een natriumgevoelige glaselektrode, type GEA 33, van de firma Electronic Instruments, als indikator elektrode werd aangewend. De aansluiting op de pH meter was hierop echter niet voorzien. Ten einde de metingen uit te kunnen voeren werd het metalen eindstuk van de elektrodegeleider kortgesloten met de klenschroef van de elektrodenhouder op de pH meter. De stekker van de elektrodegeleider werd op de normale wijze in de elektrodenhouder geklemd. Een en ander wordt duidelijk geïllustreerd in figuur 3.

Verder diende nog bijzonder veel aandacht besteed te worden aan een goede aarding van de meetinstrumenten.

2.2. Meettechniek.

De metingen werden doorgevoerd op oplossingen met een pH waarde groter dan 7,0 en dit omwille van eigenschappen inherent aan de glaselektrode. Om deze geschikte meetvoorwaarde te kunnen verwezenlijken, werd er aan 50,0 tot 60,0 ml van de te onderzoeken vloeistof één druppel van een 50 % oplossing aan ammoniak toegevoegd.

De eventuele invloed van de temperatuur werd ondervangen door alle testoplossingen voorafgaandelijk op 20,0° C te brengen.

De elektrodes werden driemaal gespoeld met behulp van gedeïoniseerd water. Het overtollige aanklevende water werd weggenomen met behulp van een filtreerpapiertje en de elektrodes werden vervolgens driemaal gespoeld met de te meten oplossing. Daarop werden de elektrodes in de testoplossing gedompeld, de meetinstrumenten werden ingeschakeld en de aflezingen werden genoteerd na een indompelduur van nul, vijf en tien minuten.

In overeenstemming met de in dit onderzoek bekomen gegevens werd de indompelduur beperkt tot anderhalve **minuut** bij de analyse van de gekombineerde chloridenoplossingen.

Alle gebruikte oplossingen werden gemaakt met behulp van gedeïoniseerd water en produkten p.a. Het aangewende natriumchloride werd daarenboven voorafgaandelijk gedroogd bij 150° C.

3. Resultaten en diskussie.

3.1. Betrekking tussen de potentiaal en de concentratie aan natriumchloride.

Er werden oplossingen klaar gemaakt waarin de concentratie aan natriumchloride varieerde van 0,400 g/liter tot 40,000 g/liter. Deze oplossingen werden geanalyseerd met de hierboven beschreven techniek en voor iedere concentratie werden 16 analyses uitgevoerd. De

bekomen gegevens bij een analyseduur van tien minuten zijn weergegeven in tabel 1.

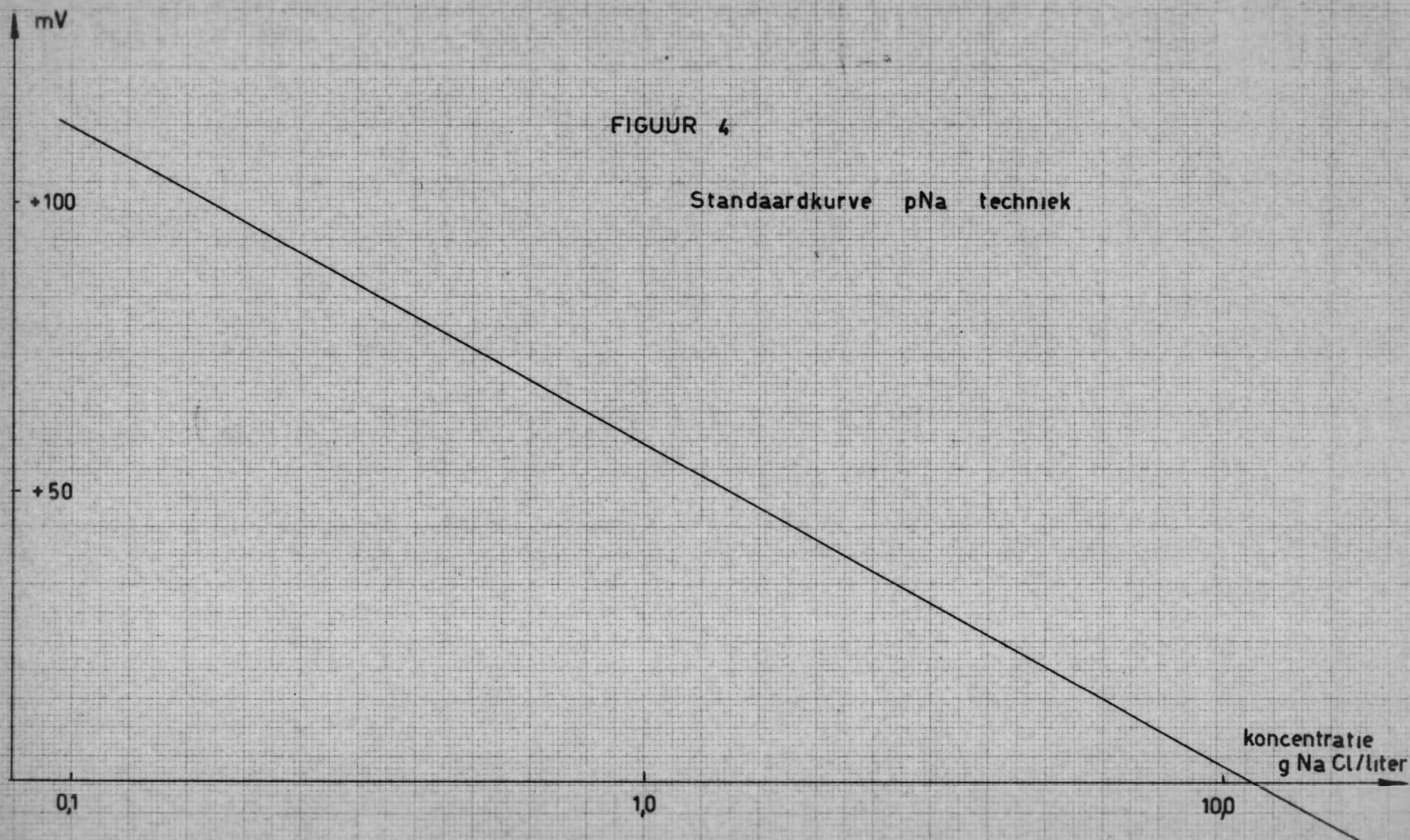
Tabel 1. — Het verband tussen de potentiaal en de concentratie aan natrium-chloride.

Nr.	Koncentratie in g/liter	Hoogste afle- zing in mV	Laagste afle- zing in mV	Gemiddelde aflezing	Standaard afwijking
1	0,400	+ 79,9	+ 76,0	+ 78,6	0,92
2	2,000	+ 40,1	+ 38,2	+ 39,5	0,60
3	4,000	+ 23,9	+ 22,0	+ 23,2	0,67
4	6,000	+ 14,0	+ 12,2	+ 13,5	0,57
5	8,000	+ 7,5	+ 6,0	+ 6,7	0,48
6	10,000	+ 4,0	+ 2,0	+ 3,1	0,50
7	15,000	- 7,9	- 6,0	- 7,1	0,51
8	20,000	- 15,6	- 13,0	- 14,4	0,72
9	25,000	- 21,0	- 16,9	- 19,7	1,03
10	30,000	- 29,0	- 18,2	- 26,0	2,81
11	35,000	- 31,0	- 28,0	- 29,5	0,85
12	40,000	- 32,9	- 30,0	- 31,3	0,90

Wanneer op deze resultaten de test van Hartley wordt toegepast, dan mag worden verwacht dat de waarde van 5,93 slechts in 5 % van de gevallen overtroffen wordt door de verhouding tussen de hoogste en laagste variantie en dat de waarde 8,0 slechts 1 % kans heeft om overtroffen te worden, althans wanneer de varianties in de verschillende proefreeksen gekombineerd mogen worden. De gevonden waarde bedraagt echter $7,8961/0,2304$, hetzij 34,2, waaruit voortvloeit dat de vooropgestelde hypothese dat er tussen de varianties geen wezenlijk verschil bestond, verworpen moet worden. Indien deze test herhaald wordt met behulp van de op één na hoogste variantie, dan wordt de waarde $1,0609/0,2304$, hetzij 4,604 gevonden. Voor 11 reeksen van waarnemingen, ieder met 15 vrijheidsgraden, blijkt de theoretische waarde met 5 % overschrijdingskans 5,77 en met 1 % overschrijdingskans 7,8 te bedragen. Blijkbaar vertonen de waarnemingen

FIGUUR 4

Standaardkurve pNa techniek



bekomen met de concentratiereeks van 30,0 g natriumchloride per liter een bijzonder lage reproduceerbaarheid in vergelijking met de overige. Na het elimineren van de waarnemingen bij de concentratie van 30,0 g/liter, kunnen de overige gegevens aangewend worden voor de bepaling van een gekombineerde standaardafwijking over het gehele onderzochte concentratieinterval. Deze waarde steunt op 165 vrijheidsgraden en blijkt gelijk te zijn aan 0,53 mV. Voor analyses die in dubbel uitgevoerd worden, zal tot een verschil in samenstelling van de onderzochte vloeistoffen beslist worden op basis van 95 % betrouwbaarheid, wanneer het verschil tussen de gemiddelden van de waarnemingen voldoet aan de betrekking :

$$1,97 < (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) / 0,53$$

hetzij voor een verschil $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ gelijk aan 1,04 mV. Wanneer dit gegeven vergeleken wordt met de standaardkurve, die is weergegeven in figuur 4, dan blijkt dit overeen te stemmen met een verschil in concentratie van 4 %.

Wanneer de gemiddelde afleeswaarden uit tabel 1 op semi-logaritmisch papier, met de concentraties op de logaritmische as uitgezet worden, dan beschrijft een rechte lijn het verband tussen de uitgezette punten. Ten einde de best aangepaste rechte te kunnen bepalen werd + 40,0 mV aan de gemeten potentialen bijgeteld en werden de concentraties uitgedrukt in mg natriumchloride per liter. De best aangepaste rechte bleek te beantwoorden aan de vergelijking :

$$y = 261,83 - 55,02 x'$$

waarin y de gekodeerde waarde van de potentiaal voorstelt en x' het logaritme van de concentratie in mg/liter uitdrukt. Enkele berekende referentiepunten werden weergegeven in tabel 2, terwijl in figuur 4 de berekende standaardkurve grafisch voorgesteld wordt.

Tabel 2.- Berekende punten voor de standaardkurve in het meetbereik van 0,400 tot 40,0 g/liter aan NaCl.

Koncentratie in g/liter	Gekodeerde potentiaal y in mV	Potentiaal in mV
0,100	+ 151,79	+ 111,8
1,000	+ 96,77	+ 56,8
10,000	+ 41,75	+ 1,8
20,000	+ 25,19	- 14,8

3.2. De invloed van de indompelduur.

Bij de analyses van vorige paragraaf werden de aflezingen genoteerd na een indompelduur van nul, vijf en tien minuten. Deze drie reeksen waarnemingen kunnen beschouwd worden als afkomstig van één basistechniek met twee modifikaties. Daar met uitzondering van één enkele reeks waarnemingen, de varianties mochten gekombineerd worden, bestaat er geen enkele reden om aan één van de resterende elf waarnemingsreeksen de voorkeur te geven. In tabel 3 worden de individuele aflezingen weergegeven, die bekomen werden bij het onderzoek van de oplossingen met een concentratie van 10,0 g natriumchloride per liter.

Met het oog op het bekomen van informaties in verband met de invloed van de indompelduur op het tot stand komen van een stabiele potentiaal werd op deze resultaten een variantie analyse toegepast. Voor F wordt een waarde gevonden van 3,01 met 2 en 30 vrijheidsgraden. De theoretische waarde voor F met 5 % en 1 % overschrijdingskans bedraagt echter 3,32 en 5,39. Op grond van deze vaststelling wordt de nulhypothese niet verworpen.

Er kan dan ook vooropgezet worden, dat de tijd die nodig is voor het opbouwen van een stabiele potentiaal zeker kleiner is dan 5 minuten. In overeenstemming hiermede en om alle metingen onder genormaliseerde voorwaarden te laten doorgaan, werd een indompelduur van anderhalve minuut aangewend bij de verdere proefnemingen.

Tabel 3. - Invloed van de indompelduur op het tot stand komen van een stabiele potentiaal.

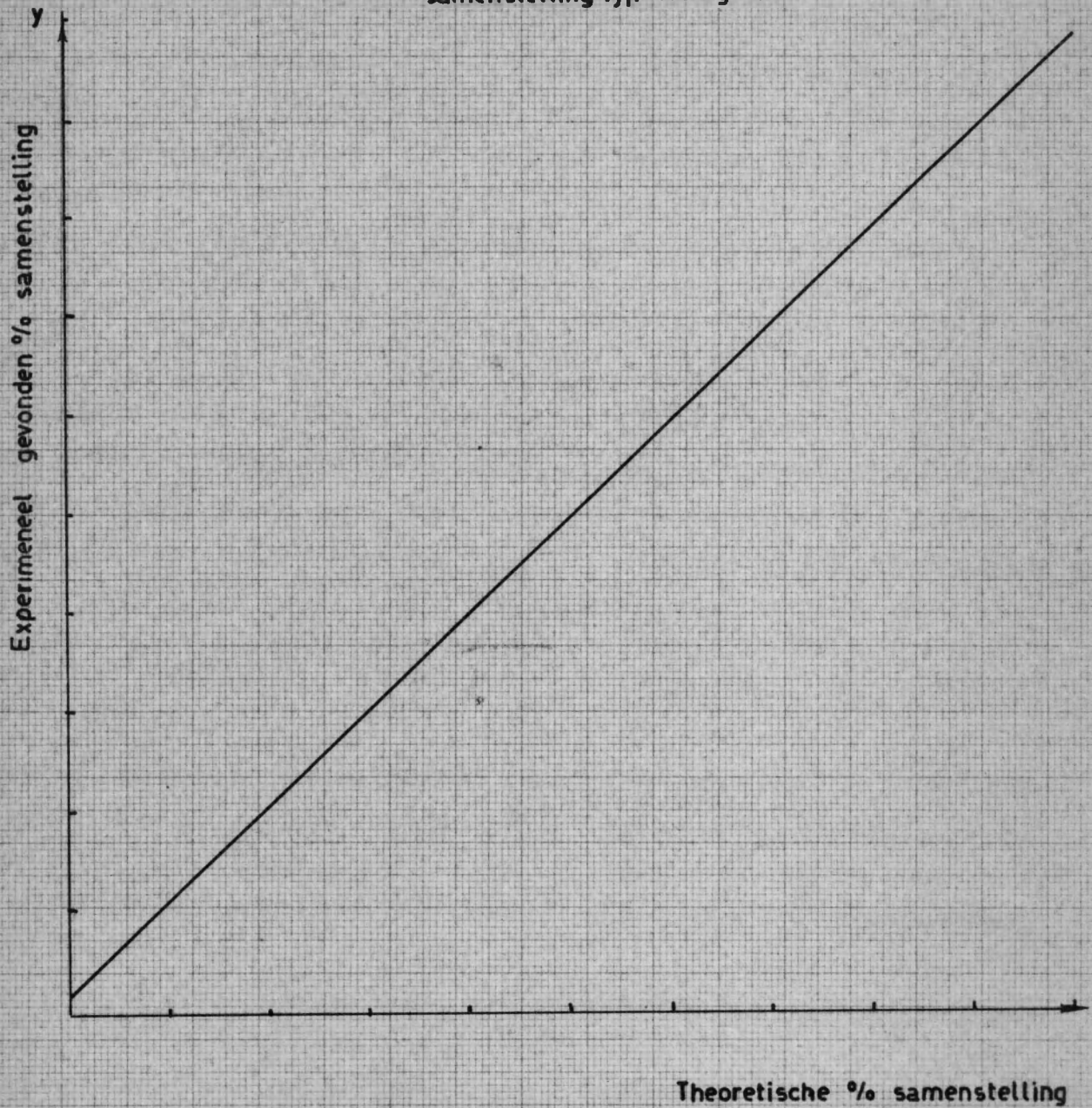
Nr	Aflezing in mV na een indompelduur van		
	0,0'	5,0'	10,0'
1	3,8	3,6	3,9
2	3,0	2,1	2,0
3	4,0	3,0	2,9
4	5,0	5,0	3,1
5	3,9	3,0	2,9
6	2,5	2,9	2,9
7	5,5	3,0	3,0
8	1,5	2,8	3,0
9	4,9	4,0	3,9
10	2,0	3,4	3,0
11	3,0	3,9	2,6
12	5,0	3,5	3,0
13	3,5	3,0	3,0
14	3,2	3,0	3,0
15	3,8	3,5	3,2
16	4,9	4,1	4,0

3.3. De analyse van gekombineerde chloridenoplossingen.

Om na te gaan of de bepaling eventueel gestoord wordt door de aanwezigheid van andere kationen en om de betrouwbaarheid van de natriumchloride dosering vast te stellen, werden oplossingen van natriumchloride en calciumchloride gemengd. De concentratie aan chloriden van de stockoplossingen werd nauwkeurig bepaald en hieruit werden oplossingen gemaakt die ongeveer 0,1 N waren ten aanzien van de chloorionenkonzentratie, maar waarin tussen 5 en 95 % van de totale hoeveelheid chloorionen afkomstig waren van natriumchloride. De bekomen oplossingen werden vervolgens onderzocht met behulp van de methode van Mohr, die als referentietechniek diende,

FIGUUR 5

Berekende rechte die het verband tussen
de theoretische (x_i) en de experimentele
samenstelling (y_i) weergeeft



en met behulp van de pNa techniek. Bij gebruik van deze laatste methode werden terzelfdertijd standaarden onderzocht en de concentratie bepaling gebeurde ten aanzien van deze dagelijks opgestelde standaardkurve. Door deze techniek toe te passen werden de eventuele dagelijkse schommelingen ondervangen. Er werden drie reeksen waarnemingen verricht. In tabel 4 wordt een samenvatting gegeven van de bekomen gemiddelde procentuele samenstelling. Deze experimentele gegevens kunnen worden vergeleken met de theoretische samenstelling, die berekend wordt op grond van de gekende concentratie aan chloriden in de voorraadoplossingen, de toegepaste mengverhoudingen en de gebruikte verdunning.

In de eerste plaats is het aan de hand van deze resultaten mogelijk om de betrouwbaarheid van de samenstellingsanalyse te toetsen. De reproduceerbaarheid van de samenstellingshoeveelheid natriumchloride is hiervoor een geschikte maatstaf. Uit de spreiding tussen de waarnemingen per concentratie werd een standaardafwijking van 0,95 % gevonden. Daar deze waarde berust op 19 vrijheidsgraden, maakt het uitvoeren van dubbelproeven het mogelijk om een 95 % betrouwbaarheidsinterval van $\pm 1,41$ % op het gemiddelde te bekomen.

Verder kan de overeenstemming tussen de theoretische en de experimentele samenstelling onderzocht worden. Wanneer beide gegevens uitgezet worden in een lineair assenstelsel, dan wordt een rechtlijnig verband verwacht tussen beide grootheden. Wanneer de theoretische gehalten aan chloorionen afkomstig van het natriumchloride de x_i waarden worden genoemd, dan krijgen de experimentele waarden de benaming y_i . De betrekking tussen beide grootheden wordt dan beschreven door de vergelijking $y = a + bx$, waarin a het intercept is en de theoretische waarde van nul heeft en de gradiënt b de theoretische waarde van één. Met behulp van de verzamelde gegevens werd een waarde gevonden voor a van 1,61 en voor b van 0,9643. Deze berekende rechte wordt grafisch weergegeven in figuur 5. De toepassing van de Student test op de berekende waarden leert dat in beide gevallen de afwijkingen ten aanzien van de theoretische waarden binnen het kader van de proeffouten aanvaard kunnen worden. Het gebruik van de potentiometrische techniek wordt blijkbaar niet gestoord door de aanwezigheid van het tweewaardige calciumion, zelfs niet wanneer dit laatste in een belangrijke overmaat aanwezig is.

De bekomen analyse resultaten kunnen eveneens uitgedrukt worden in absolute concentraties. Deze resultaten zijn weergegeven in tabel 5 en kunnen aangewend worden om de nauwkeurigheid van de bepaling, uitgedrukt in g/liter, te berekenen. Aan de hand van de spreidingsbreedten werd een standaardafwijking van 0,063 g/liter gevonden. Deze grootheid steunt op 19 vrijheidsgraden. Het is evenwel duidelijk, dat deze waarde slechts geldt voor het hier onderzochte concentratieinterval. Met betrekking tot de analyse van 0,1 N oplossingen wordt aldus een gemiddeld verschil tussen dubbelproeven verwacht van 0,071 g natriumchloride per liter, hetzij 1,38 %. Daar bij iedere proef terzelfdertijd een titratie van Mohr werd uitgevoerd, kan de nauwkeurigheid van de potentiometrische techniek gemakkelijk vergeleken worden met deze bekomen bij de volumetrische analyse. De som van de kwadraten van spreidingsbreedte blijkt gelijk te zijn aan 0,0115, waaruit de waarde van 0,014 g/liter volgt voor de standaardafwijking. Dit gegeven steunt eveneens op 19 vrijheidsgraden. De uitgevoerde F test toont duidelijk aan dat de referentietechniek in belangrijke mate beter reproduceerbare resultaten geeft dan de potentiometrische methode. De bekomen F waarde, gesteund op 20 en 19 vrijheidsgraden en 5 % of 1 % overschrijdingskans, bedraagt 2,16 of 3,00.

Tabel 4. - Recovery experimenten bij de analyse van samengestelde chloriden-oplossingen.

Nr	Theoretisch % Cl^- uit NaCl	Gemiddeld % Cl^- gevonden ($n = 3$)	Spreiding
1	5,1	6,1	1,4
2	10,2	10,5	0,6
3	15,2	16,7	1,4
4	20,3	20,5	0,6
5	25,3	25,5	1,2
6	30,4	31,1	1,9
7	35,4	35,4	0,5
8	39,9	38,8	0,8
9	44,9	44,7	1,0
10	49,9	50,2	0,5
11	54,9	55,8	1,0
12	59,9	61,3	0,5
13	64,9	64,7	2,4
14	70,2	70,7	4,1
15	75,2	75,0	3,2
16	80,1	79,1	1,3
17	85,1	85,7	0,8
18	90,0	90,6	0,7
19	95,0	96,0	1,5

Tabel 5. - Analyseresultaten bekomen bij het onderzoek van gekombineerde chloridenoplossingen.

Nr	Individuele analyseresultaten in g/l			Spreiding
	I	II	III	
1	0,39	0,36	0,31	0,08
2	0,63	0,59	0,60	0,04
3	0,92	1,01	0,93	0,09
4	1,19	1,16	1,19	0,03
5	1,44	1,51	1,46	0,07
6	1,75	1,76	1,86	0,11
7	2,05	2,04	2,03	0,02
8	2,27	2,23	2,24	0,04
9	2,55	2,53	2,59	0,06
10	2,88	2,88	2,86	0,02
11	3,16	3,21	3,20	0,05
12	3,51	3,53	3,52	0,02
13	3,79	3,60	3,74	0,19
14	4,01	4,25	4,09	0,24
15	4,45	4,45	4,27	0,18
16	4,59	4,63	4,67	0,08
17	5,02	5,00	5,00	0,02
18	5,32	5,27	5,32	0,05
19	5,59	5,50	5,71	0,21

3.4. De analyse van zeewater.

De klassieke zoutdosering voor zeewater bestaat uit een chloridebepaling waarvan het resultaat uitgedrukt wordt als g natrium-chloride. Deze werkwijze was tot voor kort de enige praktische mogelijkheid voor analyses ter plaatse. Het gebruik van de pNa techniek kan hierin wel enige verandering brengen.

Ten einde een inzicht te verkrijgen in de schommelingen van het totale chloriden gehalte en het natriumchloride gehalte, alsmede in de verhouding tussen het aantal equivalenten chloriden en natrium werden gedurende vier verschillende dagen vijf monsters oppervlakte water op verschillende plaatsen genomen. Deze monsters werden onderzocht met de methode van MOHR en met de pNa techniek. De resultaten werden weergegeven in tabel 6.

Tabel 6. - De verhouding tussen het aantal equivalenten Na en het aantal equivalenten Cl^- in zeewater.

Titratie MOHR als g NaCl/liter uitgedrukt x	pNa Techniek als g NaCl/liter uitgedrukt y	$Y/x \times 100$
29,8	27,0	90,6
30,1	27,5	91,4
30,6	28,0	91,5
30,6	28,0	91,5
30,6	28,0	91,5
30,4	27,2	89,3
29,8	27,0	90,6
28,9	26,7	92,4
30,1	26,0	86,2
29,9	25,7	86,0
31,0	25,3	81,7
29,5	25,2	85,4
31,2	26,3	84,3
30,1	26,2	87,0
29,6	25,2	85,1
30,3	28,1	92,7
30,3	27,3	90,3
29,9	26,6	89,0
29,5	27,8	94,2
29,5	26,9	91,1
Σ 1.781,8 \bar{x} 30,09	601,7 \bar{y} 26,8	536,0 gem. 89,1

Uit deze enkele waarnemingen blijkt duidelijk, dat het natriumionen gehalte aan grotere schommelingen onderhevig is dan het chloorionengehalte en dat gemiddeld 89,1 % van het chloorionengehalte gedekt wordt door de aanwezige natriumionen. Dit cijfer wijkt in belangrijke mate af van de gegevens die verstrekt worden in de literatuur. Er kan echter op gewezen worden dat deze gegevens over het algemeen geput worden uit één enkele, betrekkelijk kleine reeks waarnemingen. Dergelijke grote variaties in de zoutsamenstelling spelen ongetwijfeld een zeer belangrijke rol in het gedraagpatroon van de levende organismen. Dit onderzoek wordt dan ook verder doorgevoerd ten einde deze schommelingen met grotere nauwkeurigheid te kunnen omschrijven.

4. Besluit.

Aan de hand van de bekomen resultaten is het duidelijk dat de combinatie van een natriumgevoelige glaselektrode met een verzadigde kalomelelektrode gebruikt kan worden voor de bepaling van het keukenzout in oplossingen met een niet te hoge concentratie. Als voornaamste voordelen van deze meettechniek mogen vermeld worden de eenvoud en de snelheid van de analysetechniek. Als bijzonderste nadelen gelden de beperking in de concentratie aan het zout en de beperking in het pH gebied. Alleen neutrale tot licht alkalische oplossingen kunnen rechtstreeks met behulp van deze techniek onderzocht worden. Onder die voorwaarden kan de evolutie van het zoutgehalte zelfs registrerend gevolgd worden.

Voor de rechtstreekse toepassing in de visverwerkende bedrijven lijkt die techniek minder mogelijkheden te bieden dan de pCl methode (13). Zij laat evenwel toe om op het laboratorium bepaalde onderzoeken te verwezenlijken in verband met de samenstelling van de gebruikte pekels. Deze techniek geeft ook op een eenvoudige wijze een beter inzicht in de samenstelling van het zeewater en in de schommelingen waaraan deze samenstelling onderworpen is.

5. Samenvatting.

Proeven werden uitgevoerd ten einde de bruikbaarheid van het elektrodenpaar natriumgevoelige glaselektrode-verzadigde kalomel elektrode te testen voor het direkt meten van het natriumchloridegehalte. Er werd vastgesteld dat bij concentraties lager dan 40,0 g/liter een semi-logaritmisch verband bestaat tussen de concentratie aan natriumionen en de gemeten potentiaal. De spanning bereikte zeer snel een stabiele afleeswaarde, zodat de dosering een snel verloop kende.

Het onderzoek van oplossingen, samengesteld uit natrium- en calciumchloride, met een totale chloridetiter van 0,1 N, leerde dat in het interval 5 tot 95 % chloorionen, afkomstig van het natriumchloride, de samenstelling op $\pm 1,4$ % na bepaald kon worden bij het uitvoeren van dubbelproeven. Voor zuivere natriumchloride oplossingen was de reproduceerbaarheid van de potentiometrische techniek echter wezenlijk lager dan bij de titrimetrische uitgevoerd volgens MOHR.

Samengestelde, neutrale of licht alkalische, chloriden oplossingen, met een maximale concentratie aan natriumionen van $\pm 1,0$ N konden evenwel snel en op eenvoudige wijze onderzocht worden. Voor dergelijke oplossingen was het mogelijk om kontinu de evolutie van de natriumionen te volgen. Licht zure oplossingen dienden eerst met behulp van ammoniak op een voldoende hoge pH waarde gebracht te worden, vooraleer de analyse uitgevoerd kon worden.

November 1964.

6. Literatuur.

1. VOGEL, A.I. - Quantitative Inorganic Analysis, Londen, Longmans, Third Ed., 1961, blz. 266.
2. VOGEL, A.I. - Ibidum, blz. 259.
3. KOLTHOFF, T.M., ELVING, R.G.C., SANDELL, E.B. - Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Volume 7, N.Y., Interscience Publishers, 1963, blz. 402.
4. DESCHACHT W., - Zoutdoseringstechnieken (I) De pCl methode. Proefstation voor Zeevisserij, 1964, Verslag nr. 2.
5. PERES, J.M., C. DEVEZE, - 1. Océanographie, Biologique et Biologie Marine, II. Paris, Presses Universitaires de France, Vol. II, 1963, blz. 97.
6. GOLDBERG, E.D. - The Sea, Editor M.N. Hill, N.Y., John Willy & Sons, Vol. II, 1963, blz. 4.
7. CZENSNY, R. - Wasser-, Abwasser- und Fischerei-Chemie, Leipzig, Veb Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2. Auflage, 1961, blz. 221.
8. BECKMAN BULLETIN 7017. - Specific Ion Electrodes. Beckman Instruments Inc., Fullerton, California.
9. LEAFLET No 41/3 INDPH. - Industrial pH electrodes and Electrode Systems. Electronic Instruments Limited. Richmons - Surrey - England.
10. LEONARD, J. E. - Glass electrodes for the direct measurement of sodium ion activity in aqueous solutions. 5th Instrumental Methods of Analysis Symposium, Houston, Texas, 1959.

11. BOWER, C.A. - Determination of Sodium in Saline Solutions with a Glass Electrode. Soil Science of America Proceedings, 1959, 23, 29.
12. TAULI, A.T. - Determination of Sodium Ions in Acidic Silica Sol Systems. Analytical Chemistry, 1960, 32, 186.
13. DESCHACHT, W. - Zoutdoseringstechnieken (I) De pCl methode. Proefstation voor Zeevisserij, 1964, Verslag nr. 2.

